

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 15 890 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 08 L 83/04
C 08 J 3/24
C 08 K 5/54
C 08 K 5/56

⑳ Aktenzeichen: P 30 15 890.8
㉔ Anmeldetag: 24. 4. 80
㉕ Offenlegungstag: 29. 10. 81

Behördeneigentlich

㉑ Anmelder:
Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Praha, CS

㉗ Erfinder:
Heidingsfeldova, Marta, Dipl.-Ing.; Aisman, Miloslav,
Dipl.-Ing.; Schatz, Miroslav, Praha, CS

㉘ Vertreter:
von Fünér, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Strehl, P., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

㉙ Verfahren zur Additionsvulkanisation von Polymethylvinylsiloxan

DE 30 15 890 A 1

DE 30 15 890 A 1

3015890

PATENTANWÄLTE

SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90
POSTADRESSE: POSTFACH 95 0160, D-8000 MÜNCHEN 95

ALSO PROFESSIONAL REPRESENTATIVES
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

KARL LUDWIG SCHIFF (1894 - 1978)
DIPL. CHEM. DR. ALEXANDER v. FÜNER
DIPL. ING. PETER STREHL
DIPL. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF
DIPL. ING. DIETER EBBINGHAUS
DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 48 2054
TELEX 8-23 065 AURO D
TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

DEA-21072
24. April 1980

Vysoka skola chemicko-techno-
logicka Praha

VERFAHREN ZUR ADDITIONSVULKANISATION VON POLY-
METHYLVINYLSILOXAN

Patentanspruch

Verfahren zur Additionsvulkanisation von Polymethylvinylsiloxan, dadurch gekennzeichnet, daß Polymethylvinylsiloxane, enthaltend von 0,2 bis 10 Mol-% von $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{OSi}$ -Gruppen, der Einwirkung von Siliziumhydridverbindungen, wie z.B. Alkylhydrogensilanen, Alkylhydrogenpolysiloxanen, oder cyclischen Alkylhydrogenpolysiloxanen mit mindestens zwei Wasserstoffatomen im Molekül in Anwesenheit von Rhodium-Triacetylacetonat als Katalysator unterworfen werden.

130044/0381

- 2 -

Beschreibung

Bisher ist es bekannt, bei der Additionsvulkanisation von Silikonkautschuk als Katalysator Platin in Metallform, Hexachlorplatin(IV)-säure und weitere verschiedene, insbesondere Komplexverbindungen von Platin anzuwenden. Dazu gehören beispielsweise ein Komplex von Platin mit Olefinen, mit Cyclohexan, mit Styrol oder Pyridin (Pomeranceva M.G., Beljakova Z.V., Golubcov S.A. und Švarc N.S.: Polutschenye karbofunkcionalnyh organosilanov po reakcii prisojedinenija - NIITI Moskva, 1971; US-PS 3 723 497, 3 732 330, 3 516 946, 3 862 081). Platin und dessen Verbindungen, insbesondere Hexachlorplatin(IV)-säure sind Katalysatoren, die zwar eine hohe Ausbeute der Produkte der Additions- bzw. Hydrosilylierungs-Reaktion bieten, welche jedoch auch Nachteile aufweisen, wie z.B. Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte, Erregung der Nebenreaktionen und Notwendigkeit, Inhibitoren beim Aufbewahren von Kautschukgemischen bei Raumtemperatur einzusetzen.

Das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren soll die oben erwähnten Nachteile des Standes der Technik ausschalten. Der Erfindung liegt also die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Additionsvulkanisation von Polymethylvinylsiloxan zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe so gelöst, daß Polymethylvinylsiloxane, enthaltend von 0,2 bis 10 Mol-% von $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{OSi}$ -Gruppen, einer Einwirkung von Siliziumhydridverbindungen, wie z.B. Alkylhydrogensilanen, Alkylhydrogenpolysiloxanen oder cyclischen Alkylhydrogenpolysiloxanen mit mindestens zwei Wasserstoffatomen im Molekül in Anwesenheit von Rhodium-Triacetylacetonat als Katalysator unterworfen werden. Bevorzugte Verbindungen besitzen im Alkylrest 1 bis 6

130044/0361

BAD ORIGINAL

C-Atome. Der Rest kann geradkettig oder verzweigt sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren garantiert eine zumindest zweimonatige Lagerfähigkeit der Kautschukgemische bei Raumtemperatur ohne Verwendung von Inhibitoren und sichert die Bildung eines guten Kautschukskeletts. Im Vergleich zu den Katalysatoren auf Platinbasis weist der erfindungsgemäße Katalysator den Vorteil auf, daß er nicht die Alterung der Vulkanisate negativ beeinflusst. Da er z.B. im Aceton, Benzol oder Toluol gut löslich ist, läßt er sich in Lösungsform in den vorerwähnten Lösungsmitteln ohne Schwierigkeiten in Silikonkautschukgemische einmischen. Die Konzentration von Rhodium(III)-Acetylacetonat im Silikonkautschukgemisch kann nach Umrechnung auf Rhodium $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ g pro 100 g Polymethylvinylsiloxan, enthaltend von 0,2 bis 10 Mol-% von Vinyleinheiten im Makromolekül, betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll weiterhin anhand zweier, den Erfindungsumfang keineswegs begrenzenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Einem Silikonkautschukgemisch, bestehend aus 100 Gewichtsteilen Polymethylvinylsiloxan (Molekulargewicht $4,6 \cdot 10^5$; Gehalt 1,4 Mol-% $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{OSi}$) und 35 Gewichtsteilen von pyrogenem Siliziumdioxid, wurden 8,5 g Polymethylhydrogensiloxan (Molekulargewicht 100; Wasserstoffgehalt 0,5 bis 0,75 Gew.-%) und 5 g der Lösung von Rhodium-Triacetylacetonat in Toluol (0,11%-ige Konz.) zugegeben, worauf das Gemisch homogenisiert wurde. Das homogenisierte Gemisch wurde 30 Minuten bei 150°C vulkanisiert. Das Vulkanisat wies die nachfolgenden physiko-mechanischen Eigenschaften auf:

Zugfestigkeit	4,6 MPa
Dehnung	120 %
Härte	67 Sh

130044/0361

BAD ORIGINAL

Gewichtsabnahme nach Alterung (200°C - 500 Stunden).

1,2 %.

Beispiel 2

Polymethylvinylsiloxane mit 0,2 Mol-%-igem, 1,4 Mol-%-igem und 3,5 Mol-%-igem Gehalt von Vinyleinheiten und dem Füllmittelgehalt wie im Beispiel 1 wurden in Anwesenheit von Rhodium-Acetylacetonat von gleicher Konzentration wie im Beispiel 1 und beim Verhältnis von H:Vi = 0,65 vulkanisiert. Zum Vergleich wurde die Vulkanisation dieser Polysiloxane mittels Dicumylperoxid und 2,4-Dichlorbenzoylperoxid vorgenommen.

130044/0361

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
ACCESSION NUMBER: 1981-81812D [45] WPIDS
TITLE: Addn. vulcanisation of poly methyl-vinyl-siloxane - with
silicon hydride using rhodium tri acetyl-acetate as
catalyst (CS 28.11.80).
DERWENT CLASS: A26 A60
INVENTOR(S): AISMAN, M; HEIDINGSFE, M; SCHATZ, M
PATENT ASSIGNEE(S): (VYSK) VYSOKA SKOLA CHEM TECH
COUNTRY COUNT: 3
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 3015890	A	19811029	(198145)*		5		<--
CS 7703724	A	19801128	(198110)				
FR 2481706	A	19811106	(198150)				

PRIORITY APPLN. INFO: CS 1977-3724 19770607
INT. PATENT CLASSIF.: C08G077-38; C08J003-24; C08K005-54; C08L083-04
BASIC ABSTRACT:

DE 3015890 A UPAB: 19930915
Addn. vulcanisation of polymethylvinylsiloxane (I) contg. 0.2-10 mole-%
Me(CH₂=CH)OSi gps. involves the action of Si hydride cpds. (II), e.g.
alkyl hydrogenosilanes or (cyclic) alkyl hydrogenopolysiloxanes with
min. 2 H atoms in the mol. in the presence of Rh triacetyl-acetate (III)
as catalyst.

The rubber mix can be kept at room temp. for at least 2 months
without the use of inhibitors and ensures the formation of a good rubber
skeleton. Unlike catalysts based on Pt, (III) is not detrimental to the
ageing of the vulcanisate. Since (III) is readily soluble, e.g. in
acetone, benzene or toluene, it can be incorporated in the mix without
difficulty.

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: A06-A00B; A08-C03; A08-C09

THIS PAGE BLANK (USPTO)